

0001512586

WPI ACC NO: 1978-43043A/ 19 78 24

Antistatic, water and oil repelling compsn. - contg. polyfluoroalkyl water and oil repellent and inorganic metal oxide sol, preventing build-up of dirt

Patent Assignee: ASAHI GLASS CO LTD (ASAG)

Inventor: HAYASHI T; HISASUE M; MATSUO H

Patent Family (1 patents, 1 countries)

Patent Application

Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
--------	------	------	--------	------	------	--------

JP 53050079	A	19780508	JP 1976124473	A	19761019	197824 B
			JP 1976124473	A	19761019	

Priority Applications (no., kind, date): JP 1976124473 A 19761019

Alerting Abstract JP A

The water- and oil-repelling compsn. (I) comprises water- and oil-repelling agent (II), contg. fluoro alkyl, cpd. and inorganic oxide-sol (III).

(III) is oxide sol. of metal of Gp. III or Gp. IV, such as silica sol., alumina sol. etc. (II) is polymer contg. 3-20C polyfluoroalkyl, polymer or copolymer contg. esters of formula, $R_f\text{ROCOCR}'=\text{CH}_2$ and phosphate contg. 3-20C polyfluoroalkyl. In the formula R_f is 4-15C of branched perfluoroalkyl, R is 1-10C opt. branched 2-valent alkylene and R' is H or methyl.

(I) prevents the build-up of dirt which is provided by water- and oil-repelling property of (II) and packing effect and antistatic effect of (III). The amt. of high-priced (II) to be used can be reduced.

Rebekah D Anderson

3M Information Research & Solutions

3M Center, Bldg. 201-2C-12

St. Paul, MN 55144-1000

公開特許公報

昭53—50079

⑪Int. Cl. ²	識別記号	⑫日本分類	庁内整理番号	⑬公開	昭和53年(1978)5月8日
C 09 K 3/00 //		13(9) E 1	6575—4A		
C 08 F 20/18		13(9) E 2	6575—4A	発明の数	1
C 08 F 220/08		26(3) C 162.1	7455—45	審査請求	未請求
C 09 K 3/18	1 0 2	48 D 963.3	7107—47		
D 06 M 15/38		48 D 11	6859—47		(全 6 頁)

⑭防汚性能の優れた撥水撥油剤組成物

逗子市逗子7—13—9

⑮特 願 昭51—124473

⑯発 明 者 松尾仁

⑰出 願 昭51(1976)10月19日

横浜市神奈川区栗田谷62

⑱発 明 者 久末道雄

⑲出 願 人 旭硝子株式会社

横浜市港南区日野町5654—290

東京都千代田区丸の内2丁目1

同 林孝雄

番2号

⑳代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 防汚性能の優れた撥水撥油剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. フルオロアルキル基含有の撥水撥油主剤に、無機酸化物のゾルを添加混合してなる防汚性能の優れた撥水撥油剤組成物。
2. 無機酸化物ゾルとして周期律表第Ⅲ族又は第Ⅳ族の金属の酸化物ゾルを使用する特許請求の範囲第1項記載の組成物。
3. 無機酸化物ゾルとしてシリカゾルを使用する特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。
4. 無機酸化物ゾルとしてアルミナゾルを使用する特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。
5. 撥水撥油主剤として炭素数3～20個のポリフルオロアルキル基含有重合体を使用する特許請求の範囲第1項記載の組成物。
6. 撥水撥油主剤として一般式 $R_fROOOCR'-OH$

(但し、式中の R_f は4～15個の炭素原子をもつ直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基、 R は1～10個の炭素原子をもつ直鎖状又は分岐状の二価のアルキレン基、 R' は水素原子又はメチル基を示す)で表わされるエステル類を構成単位として含む重合体又は共重合体を使用する特許請求の範囲第5項記載の組成物。

7. 撥水撥油主剤として炭素数3～20個のポリフルオロアルキル基含有のリン酸エステル化合物を使用する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

8. 撥水撥油主剤/無機酸化物ゾルの重量比を1/100～10/1とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、防汚性能の優れた撥水撥油剤組成物に関し、更に詳しく言えば、フルオロアルキル基含有の撥水撥油主剤と特定の無機酸化物ゾルとの混合物よりなる高い防汚性能を示す撥水

撥油剤組成物に関するものである。

従来より、パーフルオロアルキル基を含有するアクリル酸又はメタクリル酸エステル、スルホン酸アミドの如きフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物の重合体あるいはかかる重合し得る化合物とアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、塩化ビニル、スチレン、無水マレイン酸、酢酸ビニル、クロロブレン、ブタジエン、メチルビニルエーテルの如き他の重合し得る化合物との共重合体よりなる撥水撥油剤は知られている。また、フルオロアルキル基含有のリン酸エステル、フルオロアルキル基含有カルボン酸のクロム錯塩なども撥水撥油剤として知られている。

かかる従来のフルオロアルキル基含有撥水撥油剤は、防汚性能、すなわち水や油を含んだ或いは乾いた汚れに対する反撥性に難点が認められる。防汚性能を改善するために、フルオロアルキル基含有モノマーと親水性モノマーの共重合体などが提案されているが、充分な結果が得

られていない。而して、防汚性能は、カーペットなどのインテリア製品の分野で重要な性能である。

本発明者は、防汚性能の優れた撥水撥油剤を提供するべく、種々の研究、検討を重ねた結果、フルオロアルキル基含有の撥水撥油主剤に、シリカゾル、アルミナゾルの如き無機酸化物ゾルを添加混合することにより、フルオロアルキル基による撥水撥油性と無機酸化物ゾルの充填効果及び帯電防止効果とが相乗的に作用して、種々の汚れに対して顕著な防汚効果を発揮するようになるという事を見出すに至つた。

かくして、本発明は、前記知見に基いて完成されたものであり、フルオロアルキル基含有の撥水撥油主剤に、無機酸化物のゾルを添加混合してなる防汚性能の優れた撥水撥油剤組成物を新規に提供するものである。

本発明によれば、次の様な種々の利点が発揮され得る。即ち、従来の防汚性能向上手段に比して、無機酸化物ゾルの入手容易性があり、煩

雑な共重合反応操作などを伴わずに、単なる混合により実施され得る。また、高価な撥水撥油主剤の使用量を低減させることができ、低廉化に役立つ。

本発明において、撥水撥油主剤に添加混合される無機酸化物ゾルとしては、種々のものが例示され得る。添加効果の大きい無機酸化物ゾルは、周期律表第Ⅲ族又は第Ⅳ族の金属酸化物のゾルであり、例えば、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 のゾルや Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Y_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 のゾルなどである。本発明において、入手の容易性、添加効果などから特に好ましいものは、シリカゾル又はアルミナゾルである。勿論、かかる無機酸化物ゾルは、一種単独で添加混合され得ると共に、二種以上混合して使用されても良い。

而して、無機酸化物ゾルは、その粒径が1 μ 以下のものが好ましく、また、pHは5～9の酸性シリカあるいはアルカリ性シリカが好ましい。

本発明において、撥水撥油主剤に対する前記無機酸化物ゾルの添加量は、特に限定されず、撥水撥油主剤及び無機酸化物ゾルの種類、使用目的などに応じて、広い範囲で変更可能である。無機酸化物ゾルの添加量が余りに多すぎる場合には、得られる組成物の撥水撥油性が低下し、また添加量が余りに少なすぎる場合には、防汚性能向上効果が低下すると共に、得られる組成物の低廉化などの意味が薄れる。従つて、通常は撥水撥油主剤/無機酸化物ゾル(重量比)で1/100～10/1、好ましくは1/10～6/4程度が採用される。

本発明において、フルオロアルキル基含有の撥水撥油主剤としては、従来より公知乃至周知のもの等、特に限定されず種々のものを挙げることが可能である。例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{OC}_2\text{H}_5)_m$ 、 $\text{OCOCCH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_2)_n$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{COCOCCH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{OCOCCH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{OCOCCH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{OCOCCH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_m\text{OCOCCH}_2\text{CH}_2$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_m\text{OOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$
 $(\text{CH}_2)_m\text{OOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}(\text{OOCOC}(\text{CH}_3)\text{OOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ の如き炭素数 3 ~ 20 個、好ましくは 4 ~ 15
 個のパーフルオロアルキル基を含むアクリレート又はメタアクリレートで代表される不飽和エ
 ステル類の重合体、或いはかかる不飽和エステル類とフルオロアルキル基を含まない重合し得
 る化合物の一種又は二種以上との共重合体などがあげられ得る。この場合、フルオロアルキル
 基を含まない重合し得る化合物としては、エチ
 レン、酢酸ビニル、弗化ビニル、塩化ビニル、
 ハロゲン化ビニリデン、アクリロニトリル、ス
 テレン、モノメチルスチレン、ジメチルスチ
 レン、アクリル酸とそのアルキルエステル、メ
 タアクリル酸とそのアルキルエステル、アクリ
 ルアミド、メタアクリルアミド、ジアセトンア
 クリルアミド、メチロール化ジアセトンアクリ
 ルアミド又はメタクリルアミド、ビニルアルキ
 ルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブタジエ

ン、イソブレン、クロロブレン、グリシジルア
 クリレート、無水マレイン酸の如きがある。こ
 れらのフルオロアルキル基を含まない重合し得
 る化合物を共重合させる事によつて、撥水撥油
 主剤の撥水撥油性以外に、防汚性、耐ドライク
 リーニング性、耐洗濯性、溶解性、硬さ、触感
 などの種々の性質を適当に改善し得るものであ
 る。例えば、フルオロアルキル基含有の重合し
 得る化合物、塩化ビニル及びスチレン類又はア
 クリル酸或いはメタアクリル酸のアルキルエス
 テル類の共重合体よりなる撥水撥油主剤は、防
 汚性等が優れている他、メチルクロロホルム、
 トリクロロトリフルオロエタンの如き有機溶剤
 に対する選択的な溶解性を有しており、エアゾ
 ール型或いは有機溶剤型としても有利に利用で
 きる等である。本発明においては、
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}(\text{OOCOC}(\text{CH}_3)\text{OOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ の如きフルオロアル
 キル基含有の重合し得る化合物の重合体又は共
 重合体よりなる撥水撥油主剤などもあげ得る。

然るに、撥水撥油主剤としては、前記の如きパー
 フルオロアルキル基を含有する重合体又は共
 重合体より成るものの方が好ましい。而して、
 入手の容易性その他を考慮するならば、一般式
 $\text{R}_f\text{ROCOGR}'=\text{CH}_2$ (但し、式中の R_f は 4 ~ 15
 個の炭素原子をもつ直鎖状又は分枝状のパー
 フルオロアルキル基、 R は 1 ~ 10 個の炭素原子
 をもつ直鎖状又は分枝状の 2 価のアルキレン基、
 R' は水素又はメチル基を示す) で表わされるパー
 フルオロアルキル基含有のアクリル酸又はメ
 タクリル酸のエステル類を構成単位として含む
 重合体又は共重合体より成る撥水撥油主剤を採
 用するのが、広範囲な商業的利用に対して特に
 有利であると言える。

本発明方法において採用される撥水撥油主剤
 用の重合体又は共重合体を得るためには、種々
 の重合反応の方式や条件が任意に選択でき、塊
 状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、放射
 線重合、光重合など各種の重合方式のいずれを
 も採用できる。例えば、重合せしめようとする

化合物を、界面活性剤などの存在下に水に乳化
 させ攪拌下に重合させる方法、或いは原料の重
 合し得る化合物を、適当な有機溶剤に溶かし、
 重合開始剤(過酸化物、アゾ化合物の如き重合
 開始剤或いは電離性放射線など)の作用により、
 溶液重合させる方法などが採用し得る。

又、本発明においては、撥水撥油主剤として、
 以下に具体例で示す如き、炭素数 3 ~ 20 個の
 ポリフルオロアルキル基と被処理物表面への接
 着基を有する化合物、例えばリン酸エステル、
 カルボン酸錯塩なども採用され得る。即ち、リ
 ン酸エステル、モノまたは多価のカルボン酸ま
 たはその塩、ウレタン化合物、シアヌレート、
 イソシアヌレート化合物などで特定ポリフルオ
 ロアルキル基を有するものなどが例示され得る。
 而して、好ましい撥水撥油主剤としては、一般

式 $(\text{R}_f(\text{CH}_2)_n\text{O})_3\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-\text{NHR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_d$ (ただし、式
 中の R_f はポリフルオロアルキル基、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$
 は水素原子、アルキル基、アミノアルキル基ま

たはヒドロキシアルキル基、 n は整数、 $a+b=3$ ）あるいは一般式

$$(R_f \text{SO}_2 \text{N}(\text{CH}_2)_n \text{O})_a \text{P}(\text{O})(\text{OHR}^1 \text{R}^2 \text{R}^3)_b$$
 (RはHまたはアルキル基)のリン酸エステルがあげられる。

本発明の撥水撥油剤組成物は、常法に従つて乳濁液、溶剤溶液、エアゾール等任意の形態に調製される。例えば、溶剤溶液型の場合は、本発明の撥水撥油剤組成物を、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、メチルクロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及びテトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンの如き塩炭化水素類などの適当な有機溶剤の一種または二種以上の混合物中に溶解させること等により調製され得る。尚、撥水撥油主剤に特定酸化物のゾルを添加混合する際に、これを有機溶剤中で行なう様な場合には、界面活性剤を同時に添加して溶剤可溶化液型のものが直接に製造される。また、エアゾール型の場合は、前記の如き溶

型の溶剤可溶化液を調製し、更にこれにジクロロジフルオロメタン、モノフルオロトリクロロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン等の噴射剤を添加して適当な容器に充填すれば良い。本発明においては、撥水撥油主剤を適当に選択する事により、比較的広範囲の有機溶剤に溶解させ得る撥水撥油剤組成物を製造し得るので、溶剤可溶化液型やエアゾール型などの形態に容易に調製でき、しかも安価であるので、広範な商業的利用に向ける事が可能になるのである。

本発明の撥水撥油剤組成物は、被処理物品の種類や、前記調製形態（乳濁液型、溶剤溶液型、エアゾール型等）などに応じて、任意の方法で被処理物品に適用され得る。例えば、水性乳濁液や溶剤可溶化液型のものである場合には、浸漬塗布等の如き被覆加工の既知の方法により、被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採られる。又、必要ならば適当なる架橋剤と共に適用し、キュアリングを行なつても良い。尚、エアゾール型の場合には、これを単に被処理物に

噴射するだけで良く、直ちに乾燥して十分な撥水撥油性を発揮する。更に本発明の撥水撥油剤組成物に他の撥水剤や撥油剤或いは防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料定着剤、防シワ剤などを添加して併用する事も勿論可能である。

本発明の撥水撥油剤組成物で処理され得る物品は、特に限定なく種々の例をあげる事ができる。例えば、繊維織物、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石棉、レンガ、セメント、金属及び酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面およびプラスチックなどがある。而して、繊維織物としては、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレンの如き種々の合成繊維、レーヨン、アセタートの如き半合成繊維、ガラス繊維、或いはこれらの混合繊維の織物があげられる。

本発明の撥水撥油剤組成物は、撥水撥油性と共に防汚性能も優れているので、特にカーペッ

ト、応接セット、カーテン、壁紙、車の内装品などのインテリア製品用の防汚加工剤として好適に採用され得る。又、前記の各種繊維織物や屋外テントなどにも適用され得る。尚、かかる物品材質の面でも種々例示され、ポリアミド、ポリエステル、皮革、木などから構成されるインテリア製品などがあげられる。

次に本発明の実施例について更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものではない事は勿論である。

以下の実施例中に示す撥水性、撥油性、防汚性については、次の様な尺度で示してある。即ち、撥水性はJIS L-1006のスプレー法による撥水性 θ （下記第1表参照）をもつて表わし、撥油性は下記第2表に示された試験溶液を被試験物の上、二ヶ所に数滴（径約4mm）置き、30秒後の浸透状態により判定する。

第 1 表

撥水性 ^(%)	状 態	
100	表面に付着湿潤のないもの	
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの	3ヶ所入
80	表面に ^(部分的) 湿潤を示すもの	
70	表面に 部分的 湿潤を示すもの	3ヶ所入
50	表面全体に湿潤を示すもの	
0	表裏面が完全に湿潤を示すもの	

第 2 表
(AATCC TM 118-1966)

撥油性	試 験 溶 液	表面張力 dyne/cm 25℃
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヘキサデカン 35/Nujol 65 混合溶液	29.6
1	Nujol	31.2
0	1に及ばないもの	

防汚性は、試料布を 5×7 cm に切断し、下記第 3 表に示した乾燥汚れ（試料に対して 2 倍重量）と試料を容器に入れ、3 分間激しく混合攪拌し汚染する。汚染後、電気掃除器で余剰の汚れを除去し、反射率を測定して汚染度を求め評価した。汚染度は次式により算出する。

$$\text{汚染度}(\%) = \frac{R_0 - R}{R_0} \times 100$$

R_0 : 未汚染布の反射率
 R : 汚染布の反射率

第 3 表

材 料	重量%
ビートモス	38
セメント	17
カオリンタレー	17
シリカ	17
カーボンブラック	17.5
酸化第二鉄	0.50
鉱 油	8.75

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 2

$\text{CH}_3\text{-CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ($n = 6 \sim 12$ 、平均 9) 70 重量%、n-ブチルメタクリレート 30 重量%の乳化共重合体よりなる撥水撥油主剤に、シリカゾル（^(0.2)）を下記第 4 表に示したような割合で混合する。この組成物を 1.0% の固形分濃度になるように水で希釈し、ナイロンループバイルタフトカーペットの表面に、50% ピックアップになるように均一にスプレーし、150℃×10 分間の乾燥キュアリングした。かくして処理された試料布について、撥水撥油性及び防汚性を測定し、その結果を下記第 4 表に示す。尚、比較例として未処理布及び撥水撥油主剤のみによる処理布についても、撥水撥油性、防汚性を測定し、下記第 4 表に結果を示してある。

第 4 表

	組成割合(重量比) 主剤/シリカゾル	撥油性	防汚性		
			3分	10分	20分
実施例 1	10/90	4	35	43	46
" 2	20/80	6	33	41	43
" 3	50/50	6	41	48	51
比較例 1	100/0	6	44	52	55
" 2	未処理	0	45	54	57

実施例 4 ~ 6 及び比較例 3

$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{ONH}_2)_2$ ($n = 6 \sim 12$ 、平均 9) からなる撥水撥油主剤に、実施例 1 と同様のシリカゾルを下記第 5 表に示したような組成で混合する。この組成物を 1.0% の固形分濃度になるように水で希釈し、ナイロンループバイルタフトカーペットの表面に、50% ピックアップになるように均一にスプレーし、140℃×10 分間の乾燥キュアリングした。得られるカーペットについて性能測定し、撥水撥油主

剤のみによる処理布を比較例として、その結果を下記第5表に示す。

第5表

	組成(重量比)主剤 /シリカゾル	撥油性	防汚性		
			3分	10分	20分
実施例4	10/90	4	32	40	43
"5	20/80	6	27	34	36
"6	50/50	7	29	37	40
比較例3	100/0	7	34	39	45

実施例7~9

実施例4におけると同様の撥水撥油主剤に、
アルミナゾル(径^{0.2/μ}~~0.2/μ~~)を下記第6表に示した
ような組成で混合する。この組成物を1.0%
の固形分濃度になるように水で希釈し、実施例
4と同様にカーペット表面を処理した。得られ
るカーペット及び撥水撥油主剤のみによる処理
布について、撥水撥油性及び防汚性を測定し、
その結果を下記第6表に示す。

第6表

	組成(重量比) 主剤/アルミナゾル	撥油性	防汚性		
			3分	10分	20分
実施例7	10/90	4	37	45	47
"8	20/80	6	34	41	44
"9	50/50	6	36	43	45
比較例4	100/0	7	34	39	45

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一